



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 27 626 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**H 01 M 10/40**

②① Aktenzeichen: 100 27 626.1  
②② Anmeldetag: 7. 6. 2000  
④③ Offenlegungstag: 13. 12. 2001

DE 100 27 626 A 1

⑦① Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:  
Schmidt, Michael, Dr., 64331 Weiterstadt, DE;  
Kühner, Andreas, Dr., 64289 Darmstadt, DE; Petigk,  
Dagmar, 65428 Rüsselsheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Silanverbindungen als Additive in Elektrolyten für elektrochemischen Zellen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Anwendung von Silanverbindungen als Additive in Elektrolyten zur Verbesserung der Eigenschaften elektrochemischer Zellen.

DE 100 27 626 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft die Anwendung von Silanverbindungen als Additive in Elektrolyten zur Verbesserung der Eigenschaften elektrochemischer Zellen.

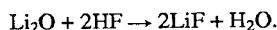
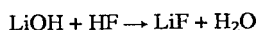
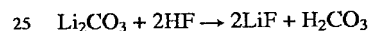
5 [0002] Lithium-Ionen-Batterien gehören zu den aussichtsreichsten Systemen für mobile Anwendungen. Die Einsatzgebiete reichen dabei von hochwertigen Elektronikgeräten (z. B. Mobiltelefone, Camcorder) bis hin zu Batterien für Kraftfahrzeuge mit Elektroantrieb.

[0003] Diese Batterien bestehen aus Kathode, Anode, Separator und einem nichtwässrigen Elektrolyt. Als Kathode werden typischerweise  $\text{Li}(\text{MnMe}_2)_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{CoMe}_2)_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{CoNi}_x\text{Me}_2)_2\text{O}_2$  oder andere Lithium-Interkalations- und Insertions-Verbindungen verwendet. Anoden können aus Lithium-Metall, Kohlenstoffen, Graphit, graphitischen Kohlenstoffen oder anderen Lithium-Interkalations- und Insertions-Verbindungen oder Legierungsverbindungen bestehen. Als Elektrolyt werden Lösungen mit Lithiumsalzen, wie  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  oder  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln verwendet.

[0004] Aufgrund der Empfindlichkeit gegenüber Wasser und anderen protischen Verunreinigungen des in Lithium-Ionen-Batterien häufig eingesetzten Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$  besitzen diese Elektrolyte immer einen meßbaren Gehalt an Flußsäure. Hinzu kommt ein herstellungsbedingter HF-Gehalt von mindestens 50 ppm im Elektrolyten. Außerdem kann durch thermische Belastung des Systems HF gebildet werden. Die gebildete Flußsäure reagiert leicht mit den verschiedenen Komponenten der Batterie.

[0005] Auf Graphitelektroden befinden sich üblicherweise Deckschichten aus Alkylcarbonaten, Lithiumcarbonaten, Lithiumhydroxiden und Lithiumoxiden. Die Flußsäure reagiert mit dieser Deckschicht. In Elektrolyten, die  $\text{LiPF}_6$  als Leitsalz enthalten, konnte gezeigt werden, daß die Impedanz der Batterie ständig zunimmt. Dies ist auf den Abbau der Carbonat-Deckschicht und den Aufbau eines LiF-Films zurückzuführen.

[0006] HF reagiert mit der Deckschicht gemäß folgender Gleichungen:



30 [0007] Im Gegensatz zu der ursprünglichen Deckschicht ist der LiF-haltige Film nicht oder nur sehr schlecht Li-Ionen-durchlässig.

[0008] Stand der Technik ist die Zugabe von Additiven, die HF abfangen und damit die Bildung des LiF-Films verhindern sollen.

35 [0009] Eine Vielzahl von Additiven wird zur Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien in der Literatur erwähnt. So wird zum Beispiel Tributylamin als HF-Fänger eingesetzt. Dieses Additiv senkt den HF-Gehalt sehr effektiv; jedoch ist es elektrochemisch nicht oxidationsstabil. Es wird ab ca. 3,5 V gegen  $\text{Li/Li}^+$  irreversibel zersetzt.

[0010] In JP 08321311 werden als Additive verschiedene Acetate und Oxalate sowie Silane zugesetzt. Damit wird eine Beschichtung auf der Anode gebildet, die die Reaktionen zwischen Elektrolyt und Anode verhindern soll.

40 [0011] Im Gegensatz zum Stand der Technik soll nun nicht versucht werden, HF aus dem Elektrolyten zu entfernen oder einen neuen Film aufzubauen. Der neue Ansatzpunkt geht vielmehr davon aus, gebildetes Lithiumfluorid zu lösen und somit die Impedanz der Batterie zu stabilisieren.

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, Additive zur Verfügung zu stellen, die der Filmbildung auf den Elektroden entgegenwirken und eine ausreichend hohe, elektrochemische Stabilität aufweisen.

45 [0013] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch den Einsatz von Verbindungen folgender Formel:



worin

50  $\text{R}^1\text{--R}^4 \text{ H,}$

$\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z,$

$\text{OC}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z,$

$\text{O}(\text{O})\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z,$

$\text{OSO}_2\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$

55 mit  $1 \leq x < 6$ ,  $1 \leq y \leq 8$  und  $0 \leq z \leq 2y + 1$  und

$\text{R}^1\text{--R}^4$  gleich oder verschieden

die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F,  $\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$  oder  $\text{OC}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ,  $\text{O}(\text{O})\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ,  $\text{OSO}_2\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ,  $\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1-z}\text{H}_z)_2$  substituiert sein kann, hat oder

60 die Bedeutung eines heterocyclischen, aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl hat, die jeweils ein- oder mehrfach mit F,  $\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$  oder  $\text{OC}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ,  $\text{O}(\text{O})\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ,  $\text{OSO}_2\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ,  $\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1-z}\text{H}_z)_2$  substituiert sein können, als Additiv. Die Silanverbindungen werden als Additive in Elektrolyten, bestehend aus einem in aprotischen Lösungsmitteln gelösten, lithiumhaltigen, anorganischen Leitsalz oder lithiumhaltigen, organischen Leitsalz, eingesetzt.

65 [0014] Die Silanverbindungen sind in Elektrolyten, die üblicherweise in elektrochemischen Zellen, bevorzugt in nicht-wässrigen, sekundären Lithiumbatterien, eingesetzt werden, gelöst.

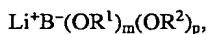
[0015] Es wurde gefunden, daß vierfach koordinierte Silanverbindungen, insbesondere Tetramethoxysilan, Ethyltriacetoxysilan, Diphenylmethoxysilan, Difluordiphenylsilan und Triethylsilylfluormethansulfonat, geeignete Additive für

elektrochemische Zellen sind.

**[0016]** Überraschend wurde gefunden, daß Silanverbindungen LiF bis hin zu hohen Konzentrationen in organischen, aprotischen Lösungsmitteln lösen können. Mit den erfindungsgemäßen Additiven kann die Ausbildung eines LiF-Films auf den Elektroden verhindert werden. Damit kann die Impedanz der Batterie stabilisiert werden.

[0017] Die Additive zeichnen sich durch eine gute, elektrochemische Stabilität aus. Es wurde gefunden, daß die Oxidationsstabilität der Silanverbindungen ausreichend hoch für den Einsatz in elektrochemischen Zellen, bevorzugt in Lithium-Ionen-Batterien, ist.

[0018] Die Silanverbindungen können in Elektrolyten mit herkömmlichen Leitsalzen verwendet werden. Geeignet sind z. B. Elektrolyte mit Leitsalzen, ausgewählt aus der Gruppe  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSO}_3\text{C}_x\text{F}_{2x+1}$ ,  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_2$  oder  $\text{Li}(\text{CSO}_2\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_3$  mit  $0 \leq x \leq 8$  und deren Mischungen. Die Elektrolyte können auch organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten. Ebenso können die Elektrolyte organische Alkalisalze (DE 199 10 968) als Additiv enthalten. Geeignet sind Alkaliborate der allgemeinen Formel



worin.

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit  $m + p = 4$  und

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind,

gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfon- 20  
säurerestes haben, oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl

oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen, aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Py-

razyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hy-

hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein-bis vierfach durch A oder Hal

substituiert sein kann.

haben und

Hal F, Cl oder Br und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann, bedeuten. Ebenso geeignet sind Alkylalkoholate der allgemeinen Formel



sind, worin R

die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes hat, oder

die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsub-

stittuiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

die Bedeutung eines heterocyclischen, aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsub- 40

stituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromati-

die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxycarbonsäuren oder  
sicher Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

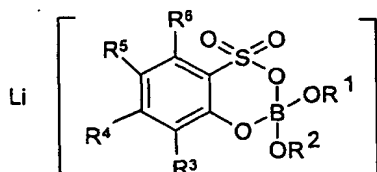
hat und

Hal F, Cl oder Br.

und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann.

[0019] Auch Lithiumkomplexsalze der Formel



wobei

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander ver-

bunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, 60

Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein-

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>: Phenyl-, p-Tolyl- oder m-Tolylrest, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Methyl ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ), Ethyl ( $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_7$ ), Propyl ( $\text{C}_3$  bis  $\text{C}_8$ ) oder Butyl ( $\text{C}_4$  bis  $\text{C}_{10}$ ) substituiert sein kann, haben,

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen, heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl,

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen, heterozyklischen Ringe aus der Gruppe 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836,

1) Aryl (oder Arylmethyl, der unsubstituiert oder ein- bis viertfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkoxygruppen ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzocarboxyl

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxybenzoylcarboxyl, Hydroxynaphthalincarboxyl, Hydroxynaphthalinsulfonyl und Hydroxybenzoylsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis

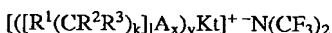
Hydroxynaphthalincarboxyl, Hydroxybenzoesulfonyl und Hydroxynaphthylsulfonyl, der unsubstituiert oder ein-  
vierfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>), Alkoxygruppen (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

# DE 100 27 626 A 1

$R^3$ - $R^6$  können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

1. Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkyloxy ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br),
  2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen:  
Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkoxygruppen ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,  
Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkoxygruppen ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,
- die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden:
- a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird,
  - b) das Zwischenprodukt aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,
  - c) das Zwischenprodukt aus b) mit Lithiumtetramethanolat-borat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

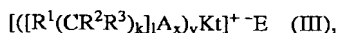
[0020] Ebenso können die Elektrolyte Verbindungen der folgenden Formel (DE 199 41 566)



- wobei
- Kt = N, P, As, Sb, S, Se
- A = N, P, P(O), O, S, S(O), SO<sub>2</sub>, As, As(O), Sb, Sb(O)
- $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden
- H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl  $C_nH_{2n+1}$ , substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkynyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl  $C_mH_{2m-1}$ , ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,
- A kann in verschiedenen Stellungen in  $R^1$ ,  $R^2$  und/oder  $R^3$  eingeschlossen sein,
- Kt kann im cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein,
- die an Kt gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein
- mit
- $n = 1-18$
- $m = 3-7$
- $k = 0, 1-6$
- $l = 1$  oder 2 im Fall von  $x = 1$  und 1 im Fall  $x = 0$
- $x = 0, 1$
- $y = 1-4$
- bedeuten, enthalten. Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalisalz der allgemeinen Formel



- mit  $D^+$ , ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel

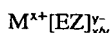


- wobei
- Kt, A,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , k, l, x und y die oben angegebene Bedeutung haben und
- $E^-$  F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder PF<sub>6</sub><sup>-</sup> bedeutet, umgesetzt wird.

[0021] Aber auch Elektrolyte, enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (DE 199 53 638)



- mit
- X H, F, Cl,  $C_nF_{2n+1}$ ,  $C_nF_{2n-1}$ ,  $(SO_2)_kN(CR^1R^2R^3)_2$
- Y H, F, Cl
- Z H, F, Cl
- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl
- m 0-9 und falls X = H, m  $\neq$  0
- n 1-9
- k 0, falls m = 0 und k = 1, falls m = 1-9,
- hergestellt durch die Umsetzung von teil- oder perfluorierten Alkylsulfonylfluoriden mit Dimethylamin in organischen Lösungsmitteln sowie Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)



worin bedeuten:

x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

M<sup>+</sup> ein Metallion

E eine Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe

BR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, AlR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, AsR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, VR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>,

R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes (C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann

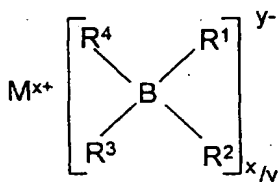
eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen, aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen, aromatischen, heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

Z OR<sup>6</sup>, NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, N(SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>)(SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>), C(SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>)(SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>)(SO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>), OCOR<sup>6</sup>, wobei

R<sup>6</sup> bis R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Addukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat, können verwendet werden.

[0022] Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel



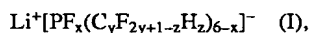
worin bedeuten:

M ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

x, y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbundener Alkoxy- oder Carboxyreste (C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>) können enthalten sein. Hergestellt werden diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholatborat oder einem 1 : 1-Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem Borsäureester in einem aprotischen Lösungsmittel mit einer geeigneten Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2 : 1 oder 4 : 1.

[0023] Die Additive können auch in Elektrolyte eingesetzt werden, die Lithiumfluoralkylphosphate der allgemeinen Formel (I) enthalten,



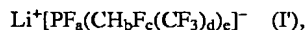
worin

1 ≤ x ≤ 5

3 ≤ y ≤ 8

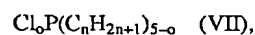
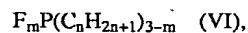
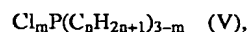
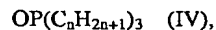
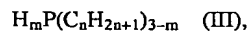
0 ≤ z ≤ 2y + 1

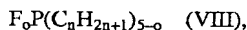
bedeuten und die Liganden (C<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub>) gleich oder verschieden sein können, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



in der a eine ganze Zahl von 2 bis 5, b = 0 oder 1, c = 0 oder 1, d = 2 und

e eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, mit den Bedingungen, daß b und c nicht gleichzeitig jeweils = 0 bedeuten und die Summe aus a + e gleich 6 ist und die Liganden (CH<sub>b</sub>F<sub>c</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>d</sub>) gleich oder verschieden sein können; ausgenommen sind (DE 100 08 955). Das Verfahren zur Herstellung von Lithiumfluoralkylphosphaten der allgemeinen Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel





in denen jeweils

$0 \leq m \leq 2$ ,  $3 \leq n \leq 8$  und  $0 \leq o \leq 4$  bedeutet

- 5 durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff fluoriert wird, das so erhaltene Gemisch der Fluorierungsprodukte durch Extraktion, Phasentrennung und/oder Destillation aufgetrennt wird, und das so erhaltene, fluorierte Alkylphosphoran in einem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß mit Lithiumfluorid umgesetzt wird, und das so erhaltene Salz der allgemeinen Formel (I) nach den üblichen Methoden gereinigt und isoliert wird.

- 10 [0024] Die Additive können in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, die Anodenmaterial, bestehend aus beschichteten Metallkernen, ausgewählt aus der Gruppe Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga und Zinn oder deren Legierungen, enthalten (DE 100 16 024). Das Verfahren zur Herstellung dieses Anodenmaterials ist dadurch gekennzeichnet, daß:

- a) eine Suspension oder ein Sol des Metall- oder Legierungskerns in Urotropin hergestellt wird,  
 b) die Suspension mit Kohlenwasserstoffen mit  $C_5$  bis  $C_{12}$  emulgiert werden,  
 15 c) die Emulsion auf die Metall- oder Legierungskerne aufgefällt werden und  
 d) durch Temperung des Systems die Metallhydroxide bzw. -oxyhydroxide in das entsprechende Oxid übergeführt werden.

- 20 [0025] Die Additive können auch in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, mit Kathoden aus gängigen Lithium-Interkalations- und Insertionsverbindungen aber auch mit Kathodenmaterialien, die aus Lithium-Mischoxid-Partikeln bestehen, die mit einem oder mehreren Metalloxiden (DE 199 22 522) beschichtet sind, indem die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension mit einer Lösung einer hydrolysierbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Sie können auch aus Lithium-Mischoxid-Partikeln bestehen, die mit einem oder mehreren Polymeren (DE 199 46 066) beschichtet sind, erhalten durch ein Verfahren, bei dem die Partikel in einem Lösungsmittel suspendiert werden und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Ebenso können die erfindungsgemäßen Additive in Systemen mit Kathoden eingesetzt werden, die aus Lithium-Mischoxid-Partikeln bestehen, die mit Alkalimetallverbindungen und Metalloxiden ein- oder mehrfach beschichtet sind (DE 100 14 884). Das Verfahren zur Herstellung dieser Materialien ist dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel  
 30 in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, eine Alkalimetallsalzverbindung suspendiert in einem organischen Lösungsmittel zugegeben wird, Metalloxide gelöst in einem organischen Lösungsmittel zugegeben werden, die Suspension mit einer Hydrolyselösung versetzt wird und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und calciniert werden.

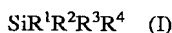
- 35 [0026] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Elektrolyt für nichtwässrige, elektrochemische Zellen, bevorzugt für sekundäre Lithiumbatterien, der durch die Zugabe spezieller Additive die Performance, wie z. B. die Minimierung der Ausbildung eines LiF-Films mit entsprechender Verringerung der Impedanz, verbessert.

[0027] Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

#### Untersuchung der Löslichkeit von Lithiumfluorid

- 40 [0028] Zu einem Lösungsmittelgemisch, ausgewählt aus der Gruppe EC, DMC, PC, DEC, EG, PC, BC, VC, Cyclopentanone, Sulfolane, DMS, 3-Methyl-1,3-oxazolidin-2-on, DMC, DEC,  $\gamma$ -Butyrolacton, EMC, MPC, BMC, EPC, BEC, DPC, 1,2-Diethoxymethan, THF, 2-Methyltetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan, Methylacetat, Ethylacetat und deren Mischungen, werden 0,01 bis 10 Gew.-% LiF, auf den Elektrolyten bezogen, gegeben. Die Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt.

- 45 [0029] Zum Vergleich wird parallel die gleiche Lösung mit 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt mit 0,1 bis 5 Gew.-%, Silanen der Formel (I)



- 50 worin  
 $R^1-R^4$  H,  
 $C_yF_{2y+1-z}H_z$ ,  
 $OC_yF_{2y+1-z}H_z$ ,  
 55  $OC(O)C_yF_{2y+1-z}H_z$ ,  
 $OSO_2C_yF_{2y+1-z}H_z$ ,  
 mit  $1 \leq x < 6$ ,  $1 \leq y \leq 8$  und  $0 \leq z \leq 2y + 1$  und  
 $R^1$  bis  $R^4$  gleich oder verschieden

- 60 die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch  $F$ ,  $C_yF_{2y+1-z}H_z$  oder  $OC_yF_{2y+1-z}H_z$ ,  $OC(O)C_yF_{2y+1-z}H_z$ ,  $OSO_2C_yF_{2y+1-z}H_z$ ,  $N(C_nF_{2n+1-z}H_z)_2$  substituiert sein kann, hat oder

- 65 die Bedeutung eines heterocyclischen, aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, die jeweils ein- oder mehrfach mit  $F$ ,  $C_yF_{2y+1-z}H_z$  oder  $OC_yF_{2y+1-z}H_z$ ,  $OC(O)C_yF_{2y+1-z}H_z$ ,  $OSO_2C_yF_{2y+1-z}H_z$ ,  $N(C_nF_{2n+1-z}H_z)_2$  substituiert sein können, versetzt. Besonders bevorzugt werden Silanverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Tetramethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Diphenylmethoxysilan, Difluordiphenylsilan und Triethylsilylfluormethansulfonat verwendet. Die Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt.

[0030] Die Silane vermögen unterschiedlich stark, Lithiumfluorid zu lösen.

[0031] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

# DE 100 27 626 A 1

## Beispiele

### Beispiel 1

#### Löslichkeit von LiF in EG mit und ohne Si-Additiv

[0032] Zu 500 ml EC/DMC (1 : 1) werden 0,5 bzw. 1,0 mol/l LiF gegeben. Diese Suspensionen werden 24 h bei Raumtemperatur gerührt. In beiden Fällen wird keine Auflösung von LiF beobachtet.

[0033] Zur Bestimmung des Einflusses von Silanverbindungen werden die Experimente wiederholt, mit dem Unterschied, daß jeweils äquimolare Mengen des Silans zugegeben werden. Tabelle 1 stellt die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Tabelle 1

| Silanverbindungen                | 0,5 mol/l LiF | 1,0 mol/l LiF |
|----------------------------------|---------------|---------------|
| Tetramethoxysilan                | +             | o             |
| Ethyltriacetoxysilan             | ++            | +             |
| Diphenylmethoxysilan             | ++            | +             |
| Difluordiphenylsilan             | ++            | ++            |
| Triethylsilylfluormethansulfonat | ++            | ++            |

o: leichter Bodensatz

+: kein Bodensatz

++: kein Bodensatz, LiF wird schnell gelöst

[0034] Ethyltriacetoxysilan, Diphenylmethoxysilan, Difluordiphenylsilan und Triethylsilylfluormethansulfonat sind in der Lage, LiF zu lösen, wobei Difluordiphenylsilan und Triethylsilylfluormethansulfonat besonders gut geeignet sind.

### Beispiel 2

#### Oxidationsstabilität der Silane

[0035] In der Meßzelle mit Platinarbeits Elektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode werden jeweils 5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wird ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s auf 6,0 V gegen Li/Li<sup>+</sup> erhöht und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren.

[0036] Als Elektrolyt wird eine 1-molare Lösung von LiPF<sub>6</sub> in EC/DMC verwendet, die jeweils 5% Silanadditive enthält. Tabelle 2 stellt die erhaltenen Ergebnisse zusammen. Abb. 1 zeigt das erhaltene Zyklovoltammogramm mit Ethyltriacetoxysilan als Additiv.

Tabelle 2

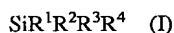
| Silanverbindung                  | E <sub>ox</sub> gegen Li/Li <sup>+</sup> |
|----------------------------------|--|
| Tetramethoxysilan                | 4,4 V                                    |
| Ethyltriacetoxysilan             | 5,3 V                                    |
| Diphenylmethoxysilan             | 4,8 V                                    |
| Difluordiphenylsilan             | 5,5 V                                    |
| Triethylsilylfluormethansulfonat | 5,2 V                                    |

[0037] Alle Silane weisen eine für den Einsatz in elektrochemischen Zellen ausreichende Stabilität auf.

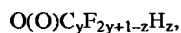
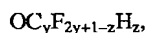
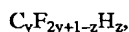
1. Elektrolyt, bestehend aus einem in aprotischen Lösungsmitteln gelösten, lithiumhaltigen, anorganischen Leitsatz oder lithiumhaltigen, organischen Leitsatz, **dadurch gekennzeichnet**, daß er mindestens eine Silanverbindung als Additiv enthält.

2. Elektrolyt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive aus der Gruppe der vierfach koordinierten Silanverbindungen sind.

3. Elektrolyt gemäß der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive Silanverbindungen der allgemeinen Formel



sind  
mit  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  H,



und  $1 \leq x < 6$

$1 \leq y \leq 8$  und

$0 \leq z \leq 2y + 1$

$\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden

mit der Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F,  $\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$  oder  $\text{OC}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ,  $\text{OC}(\text{O})\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ,  $\text{OSO}_2\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ,  $\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1-z}\text{H}_z)_2$  substituiert sein kann, oder

mit der Bedeutung eines heterocyclischen, aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, die jeweils ein- oder mehrfach mit F,  $\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$  oder  $\text{OC}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ,  $\text{OC}(\text{O})\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ,  $\text{OSO}_2\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ,  $\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1-z}\text{H}_z)_2$  substituiert sein können.

4. Elektrolyt gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive ausgewählt sind aus der Gruppe:

Tetramethoxysilan, Ethyltriacetoxysilan, Diphenylmethoxysilan, Difluordiphenylsilan und Triethylsilylfluormethansulfonat.

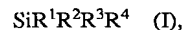
5. Elektrolyt gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive in Konzentrationen zwischen 0,01 und 10 Gew.-% im Elektrolyten enthalten sind.

6. Elektrolyt gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive in Konzentrationen zwischen 0,1 und 5 Gew.-% im Elektrolyten enthalten sind.

7. Elektrochemische Zelle bestehend aus Kathode, Anode, Separator und Elektrolyt, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Elektrolyten gemäß der Ansprüche 1 bis 6 enthält.

8. Verwendung von Silanverbindungen als Additiv in elektrochemischen Zellen, Batterien und sekundären Lithiumbatterien.

9. Verwendung von Silanverbindungen der Formel 1



worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die angegebene Bedeutung haben, als Additiv in elektrochemischen Zellen, Batterien und sekundären Lithiumbatterien.

10. Verwendung von Silanverbindungen gemäß Anspruch 8 oder 9 zum Lösen von Lithiumfluorid.

11. Verwendung von Silanverbindungen gemäß Anspruch 8 oder 9 in Kombination mit anderen Lithiumsalzen.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Abbildung 1

